

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
26 février 2004 (26.02.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/016630 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C07F 9/40,
9/30, 9/32, 9/09, 9/38, C08K 5/521, 5/5313, 5/5317

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002104

(22) Date de dépôt international : 7 juillet 2003 (07.07.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0209528 26 juillet 2002 (26.07.2002) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75016 PARIS (FR). UNIVERSITE MONTPELLIER II SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC [FR/FR]; Place Eugène Bataillon, F-34095 MONTPELLIER (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : MUTIN, Hubert [FR/FR]; 5, rue Ravel, F-34830 CLAPIERS (FR).

(74) Mandataires : SUEUR, Yvette etc.; Cabinet Sueur & L'Helgoualch, 109, boulevard Haussmann, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: ORGANOPHOSPHOROUS COMPOUNDS HAVING POLYSULFIDE BRIDGE

(54) Titre : COMPOSES ORGANOPHOSPHORES A PONT POLYSULFURE

(57) Abstract: The invention relates to organophosphorous compounds having a polysulfide bridge, the method for the production and use thereof in the form of a crosslinking agent between mineral or metallic filler and elastomer. Said compounds correspond to a formula (I) $(RO)_{2-x}R^1P(O)-O_x-(CH_2)_y-S_z-(CH_2)_y-O_x-P(O)(OR)_{2-x}R^1$, therein R is hydrogen, alkyl, aryl, trialkylsilyl, trialkylamino or an alkaline metal; R¹ is alkyl or aryl; x is 0 or 1; y is an integer number ranging from 1 to 22, preferably from 2 to 4; z is 0 or 1.

(57) Abrégé : L'invention concerne des composés organophosphorés à pont polysulfure, leur procédé de préparation, et leur utilisation comme agent de couplage entre une charge minérale ou métallique, et un élastomère. Les composés répondent à la formule (I): à la formule $(RO)_{2-x}R^1P(O)-O_x-(CH_2)_y-S_z-(CH_2)_y-O_x-P(O)(OR)_{2-x}R^1$ dans laquelle R représente un hydrogène, un alkyle, un aryle, un trialkylsilyl, un trialkylamino ou un métal alcalin ; R¹ représente un alkyle ou un aryle ; x est 0 ou 1 ; y est un nombre entier de 1 à 22, de préférence de 2 à 4 ; z ≥ 3 ; t est 0 ou 1.

WO 2004/016630 A1

Composés organophosphorés à pont polysulfure

La présente invention concerne des composés organophosphorés à pont polysulfure, leur procédé de préparation, et leur utilisation comme agent de couplage entre une charge
5 minérale ou une charge métallique, et un élastomère.

Il est connu d'utiliser des agents de couplage dans les procédés visant à renforcer des matrices polymères par des particules minérales. On peut citer notamment les silanes répondant à la formule $(RO)_3Si(CH_2)_nS_m(CH_2)_nSi(OR_3)$ dans la-
10 quelle $R = Et$ ou Me , $n = 2$ ou 3 , $m = 2$ ou 4 (DE2141159), ou dans laquelle $R = Et$, $n = 2$ ou 3 , $m = 2$ ou 4 (DE3311340) ou dans laquelle $R = Et$, $n = 3$, $m = 4$ (DE10015308). L'amélioration des propriétés mécaniques provient de l'augmentation de l'adhésion entre la matrice polymère et la charge
15 minérale. Ces agents de couplage du type silane sont particulièrement efficaces lorsque les particules minérales sont la silice ou des argiles. Toutefois, l'amélioration des propriétés mécaniques de la matrice est moindre lorsque la charge minérale contient par exemple de l'oxyde de titane ou
20 du carbonate de calcium et l'adhésion avec des surfaces métalliques est faible.

Il est en outre connu que l'utilisation de composés du type phosphate, phosphonate ou phosphinate, en remplacement des composés du type organosilane, permet une bonne adhésion
25 du composé phosphate sur des matériaux minéraux tels que les oxydes de métal ou des surfaces métalliques. Par exemple, G. Guerrero, et al, [(2001), J. Mater. Chem, 11(12), 3161-31-65] décrit le greffage d'acide phényl phosphonique ou de ses esters d'éthyle ou de triméthylsilyle sur l'alumine.
30 G. Guerrero, et al, [(2001), Chem. Mater., 13 : 4367-4373] décrit le greffage d'acide phényl phosphonique ou d'acide phényl phosphinique ou de leurs esters d'éthyle ou de triméthylsilyle sur TiO_2 . La formation de monocouches d'acide phosphonique sur des surfaces métalliques d'acier,
35 d'aluminium, de cuivre ou de laiton est décrite par J.G. Alsten [Langmuir, (1999) 15 : 7605-7614]. T. Nakatsuka [Polym. Prep., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., (1983) 24(1) 202-203] décrit le greffage de divers phosphates,

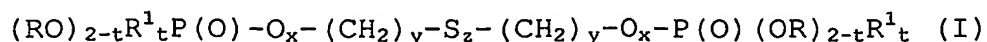
notamment de $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})-\text{OC}_8\text{H}_{17}$ sur CaCO_3 . L'utilisation d'un additif du type mercaptoalkylphosphonate dans des compositions d'élastomère qui contiennent de la silice est décrite dans US-4,386,185 ; l'additif est un phosphonate
5 $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})-(\text{CR}'_2)_n\text{SH}$, R étant un alkyle, un cycloalkyle ou un arylalkyle, R' est H ou un alkyle, n est de 1 à 8. La préparation de composés phosphorés, utilisés comme catalyseurs, est décrite dans EP-1157994 ; les composés répondent à la formule $(\text{MO})_m\text{P}(\text{O})(\text{OX})_n(\text{R})_p[-(\text{O})_x-(\text{Z}-\text{A})]_q$ dans laquelle M
10 est un cation monovalent, $m+n+p+x = 3$, R = hydrocarbure, X = hydrocarbure ou trialkylsilane, A peut contenir du soufre provenant par exemple d'un thiol ou un groupe SO_3 .

Il est connu que l'utilisation de composés du type monoalcoxytitanates comme agent de couplage permet
15 d'augmenter la quantité de charge minérale ajoutée à un matériau thermoplastique, sans nuire à sa fluidité (S. Monte, et al, (1976) Proc., Annu. Conf., Reinf. Plast./Compos. Inst., Soc. Plast. Ind. 31 6-E).

On connaît par ailleurs des composés du type
20 tétrasodium 2,2'-(dithiobis)éthanephosphonate utiles comme médicament (WO9814426) et des dithioéthers du type $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})-(\text{CH}_2)_m\text{S}_2-(\text{CH}_2)_m-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ utiles pour réduire l'effet toxique du carboplatine (WO9811898). On connaît en outre l'utilisation de disulfures comprenant des groupes
25 terminaux du type éthylphosphonate, comme additif de lubrification des carburants (GB1189304)

Le but de la présente invention est de fournir des composés utiles comme agents de couplage entre une matrice polymère et une charge minérale ou métallique, présentant
30 des propriétés améliorées, notamment avec des charges minérales autres que les silices.

La présente invention a pour objet des composés qui répondent à la formule :



35 dans laquelle :

- R représente un hydrogène, un alkyle, un aryle, un trialkylsilyle, un trialkylamino ou un métal alcalin ;

- R^1 représente un alkyle ou un aryle ;
 - x est 0 ou 1 ;
 - y est un nombre entier de 1 à 22, de préférence de 2 à 4 ;
 - $z \geq 3$;
- 5 • t est 0 ou 1.

Dans les composés de l'invention, lorsque R est un groupe alkyle, il est de préférence choisi parmi les radicaux alkyles ayant de 1 à 6 atomes de carbone. Lorsque R est un groupe aryle, il est de préférence choisi parmi le phényle, le benzyle et le tolyle. Le groupe trialkylsilyl est de préférence un groupe $R'_3\text{Si-}$ dans lequel les substituants R' représentent des groupes alkyles identiques ou différents ayant de 1 à 3 atomes de carbone. Le groupe trialkylamino est de préférence un groupe $R''_3\text{N-}$ dans lequel les substituants R'' représentent des groupes alkyles identiques ou différents ayant de 1 à 5 atomes de carbone. Lorsque R est un métal alcalin, on préfère en particulier Na et K.

Le substituant R^1 est de préférence un radical alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone, ou un radical aryle choisi parmi le phényle, le benzyle et le tolyle.

Parmi les composés de l'invention, on peut distinguer les composés pour lesquels $x = 0$, c'est-à-dire les phosphonates $(\text{RO})_2\text{P(O)}-(\text{CH}_2)_y\text{-S}_z-(\text{CH}_2)_y\text{-P(O)}(\text{OR})_2$ (II) et les phosphinates $(\text{RO})\text{R}^1\text{P(O)}-(\text{CH}_2)_y\text{-S}_z-(\text{CH}_2)_y\text{-P(O)}(\text{OR})\text{R}^1$ (IV).

On peut en outre citer les composés dans lesquels $x = 1$, c'est-à-dire les phosphates $(\text{RO})_2\text{P(O)}-\text{O}-(\text{CH}_2)_y\text{-S}_z-(\text{CH}_2)_y\text{-O-P(O)}(\text{OR})_2$ (III) et $(\text{RO})\text{R}^1\text{P(O)}-\text{O}-(\text{CH}_2)_y\text{-S}_z-(\text{CH}_2)_y\text{-O-P(O)}(\text{OR})\text{R}^1$ (V).

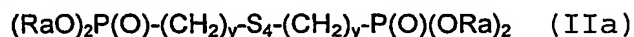
Parmi ces composés, on préfère tout particulièrement ceux qui ont un nombre moyen d'atomes de soufre z compris entre 3 et 5, et plus particulièrement les composés dans lesquels z est en moyenne égal à 4.

Les composés selon l'invention peuvent être préparés par des procédés mettant en œuvre des réactions classiques de la chimie du soufre et du phosphore. Quelques cas particuliers sont indiqués ci-dessous.

Les composés phosphonates correspondant à la formule (II) dans laquelle $z = 4$ et R est un alkyle R_a peuvent être préparés par exemple par le procédé suivant :

- au cours d'une première étape, on fait régir le trialkylphosphite $P(ORa)_3$ (VI) avec le dibromoalkylène $Br-(CH_2)_y-Br$ (VII) à une température de l'ordre de $140^\circ C$ pour obtenir $Br-(CH_2)_y-P(O)(ORa)_2$ (VIII)

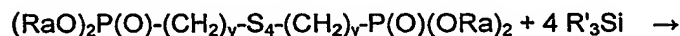
- 5 - au cours d'une seconde étape, on fait réagir le phosphonate $Br-(CH_2)_y-P(O)(ORa)_2$ (VIII) avec Na_2S_4 sous reflux du méthanol. L'on obtient un produit dont la composition moyenne correspond à la formule



- 10 dans laquelle Ra est un alkyle.

Un phosphinate (IVa) correspondant à la formule (IV) dans laquelle R est Ra et $z = 4$ peut être obtenu par un procédé similaire, en remplaçant lors de la première étape, le réactif $P(ORa)_3$ (VI) par un réactif $P(ORa)_2R^1$ (IX).

- 15 Un phosphonate, qui correspond à la formule (II) dans laquelle $z = 4$ et R est un trialkylsilyle R'_3Si , peut être obtenu en faisant réagir le composé (IIa) avec un bromure de trialkylsilane R'_3SiBr selon le schéma réactionnel suivant :



- 20 $(R'_3SiO)_2P(O)-(CH_2)_y-S_4-(CH_2)_y-P(O)(OSiR')_2 \quad (IIb)$

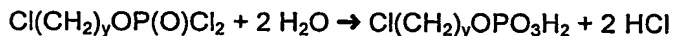
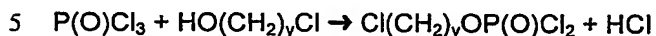
- Un composé $(HO)_2P(O)-(CH_2)_y-S_4-(CH_2)_y-P(O)(OH)_2$ (IIc), qui correspond à la formule (II) dans laquelle $z = 4$ et R est H, peut être obtenu soit par hydrolyse du composé (IIa) correspondant, soit par hydrolyse ou par alcoololyse du composé (IIb) correspondant. L'hydrolyse du composé (IIb) est une méthode douce, particulièrement préférée.

Un phosphate (IIIa) correspondant à la formule moyenne (III) dans laquelle R est H peut être obtenu par un procédé dans lequel :

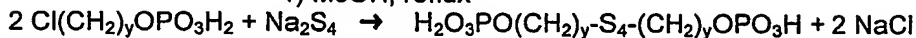
- 30 - au cours d'une première étape, on fait réagir $P(O)Cl_3$ avec un composé $HO(CH_2)_yCl$ en proportions stœchiométriques pour obtenir le composé $Cl(CH_2)_yOP(O)Cl_2$;
- au cours d'une deuxième étape, on hydrolyse le composé $Cl(CH_2)_yOP(O)Cl_2$ pour obtenir le composé $Cl(CH_2)_yOPO_3H_2$;
- 35 - au cours d'une troisième étape, on fait réagir $Cl(CH_2)_3OPO_3H_2$ avec Na_2S_4 sous reflux du méthanol, puis on fait

un échange d'ions pour obtenir le composé $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_y-\text{S}_z-(\text{CH}_2)_y-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$.

Le schéma réactionnel correspondant à ce procédé est le suivant :



1) MeOH, reflux



2) échange d'ions

10 Les composés organophosphorés de la présente invention sont utilisables comme agents de couplage entre des charges minérales et des élastomères, dans les domaines techniques dans lesquels des charges sont utilisées pour améliorer les propriétés des élastomères. Bien que les composés dans
15 lesquels R est un trialkylsilane soient sensibles à l'hydrolyse, ils peuvent néanmoins être utilisés comme agents de couplage. Parmi les charges minérales, on peut citer notamment les oxydes, les hydroxydes et les carbonates, tels que par exemple la silice, l'alumine,
20 l'oxyde de titane, les silicoaluminates et les argiles. On peut également citer les matériaux métalliques tels que les aciers, le cuivre et l'aluminium.

La présente invention est décrite plus en détail par les exemples qui sont donnés ci-après à titre d'illustration, mais auxquels elle n'est cependant pas limitée.
25

Exemple 1

Préparation de $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$

Au cours d'une première étape, on a préparé le diéthyl-3-bromopropylphosphonate $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})-(\text{CH}_2)_3-\text{Br}$ de la manière suivante. Dans un réacteur sous atmosphère d'azote, on a introduit
30 1 équivalent de triéthylphosphite $\text{P}(\text{OEt})_3$ et 1,5 équivalent de 1,3-dibromopropane. Le réacteur a été porté à 140°C et maintenu à cette température sous agitation pendant 15 heures. Après distillation, on a obtenu le composé $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})-(\text{CH}_2)_3-\text{Br}$
35 avec un rendement de 60% par rapport au triéthylphosphite introduit.

Ensuite, dans un réacteur sous atmosphère d'azote, on a introduit 1,71 g de Na_2S_4 et 20 ml de méthanol anhydre. Le

réacteur a été chauffé jusqu'au reflux du méthanol, et on a ajouté goutte à goutte 5 g (2 équivalents) de $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})-(\text{CH}_2)_3-\text{Br}$ dissous dans 20 ml de méthanol anhydre. Après ½ heure de reflux, le réacteur a été refroidi jusqu'à la température ambiante. Après séparation du précipité de NaBr, évaporation sous vide et filtration, on a ajouté 30 ml de toluène anhydre. Après filtration et évaporation sous vide, on a obtenu 3,7 g d'une huile jaune. La formation de $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ avec un rendement de 76% est confirmée par RMN du proton et par l'analyse élémentaire.

Exemple 2

Préparation de $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{P}(\text{O})-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{P}(\text{O})(\text{OSiMe}_3)_2$

Dans un réacteur sous atmosphère d'azote, on a introduit 5 g de $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ (obtenu selon le procédé de l'exemple 1) dans 20 ml de dichlorométhane. On a ajouté 8 g de Me_3SiBr et le mélange réactionnel a été agité à température ambiante pendant 10 heures. Après évaporation sous vide, on a obtenu 6,6 g d'une huile jaune. La RMN du proton et l'analyse élémentaire confirment la formation de $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{P}(\text{O})-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{P}(\text{O})(\text{OSiMe}_3)_2$.

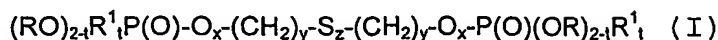
Exemple 3

Préparation de $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$

Dans un réacteur, on introduit 5 g du composé $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{P}(\text{O})-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{P}(\text{O})(\text{OSiMe}_3)_2$ obtenu selon le procédé de l'exemple 2, et on a ajouté 30 ml de méthanol. Après agitation à 40°C pendant 6 heures et évaporation sous vide, on a obtenu 2,9 g d'un solide jaune. La RMN du proton et l'analyse élémentaire confirment la formation de $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$.

Revendications

1. Composé répondant à la formule



dans laquelle :

- R représente un hydrogène, un alkyle, un aryle, un trialkylsilyle, un trialkylamino, ou un métal alcalin,
- R^1 représente un alkyle ou un aryle
- x est 0 ou 1
- y est un nombre entier de 1 à 22,
- $z \geq 3$
- t est 0 ou 1.

2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R est un radical alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone.

3. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R est un groupe trialkylsilyle R'_3Si- dans lequel les substituants R' représentent des groupes alkyles identiques ou différents ayant de 1 à 3 atomes de carbone.

4. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R est un groupe trialkylamino R''_3N- dans lequel les substituants R'' représentent des groupes alkyles identiques ou différents ayant de 1 à 5 atomes de carbone.

5. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R est un métal alcalin choisi parmi Na et K.

6. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que $x = 0$.

7. Composé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il répond à la formule $(RO)_2P(O)-(CH_2)_y-S_z-(CH_2)_y-P(O)(OR)_2$ (II).

8. Composé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il répond à la formule $(RO)R^1P(O)-(CH_2)_y-S_z-(CH_2)_y-P(O)(OR)R^1$ (IV).

9. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que $x = 1$.

10. Composé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il répond à la formule $(RO)_2P(O)-O-(CH_2)_y-S_z-(CH_2)_y-O-P(O)(OR)_2$ (III).

11. Composé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il répond à la formule $(RO)R^1P(O)-O-(CH_2)_y-S_z-(CH_2)_y-O-P(O)(OR)R^1$ (V).

12. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que z est en moyenne égal à 4.

13. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R^1 est un radical alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone, ou un radical aryle choisi parmi les radicaux phényle, benzyle ou tolyle.

14. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que y est un nombre entier de 2 à 4.

15. Matériau composite comportant une matrice élastomère et une charge minérale, caractérisé en ce qu'il contient un composé selon la revendication 1 comme agent de couplage.

16. Matériau selon la revendication 15, caractérisé en ce que la charge minérale est un oxyde, un hydroxyde, un carbonate ou un silicoaluminate.

17. Matériau selon la revendication 15, caractérisé en ce que la charge minérale est un matériau métallique choisi parmi les aciers, l'aluminium et le cuivre.

18. Procédé de préparation d'un composé selon la revendication 7 dans lequel chacun des groupes R est un alkyle Ra et $z=4$, caractérisé en ce que :

- au cours d'une première étape, on fait régir le trialcoxyphosphonate $P(ORa)_3$ (VI) avec le dibromoalkylène $Br-(CH_2)_y-Br$ (VII) à une température de l'ordre de $140^\circ C$ pour obtenir $Br-(CH_2)_y-P(O)(ORa)_2$ (VIII)

- au cours d'une seconde étape, on fait réagir le phosphonate $Br-(CH_2)_y-P(O)(ORa)_2$ (VIII) avec Na_2S_4 sous reflux du méthanol, pour obtenir le composé $(RaO)_2P(O)-(CH_2)_y-S_4-(CH_2)_y-P(O)(ORa)_2$ (IIa).

19. Procédé de préparation d'un composé selon la revendication 7 dans lequel chacun des groupes R est un trialkylsilyle R'_3Si- , caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir le composé $(RaO)_2P(O)-(CH_2)_y-S_4-(CH_2)_y-P(O)(ORa)_2$ (IIa) avec un bromure de trialkylsilane R'_3SiBr dans un rapport

molaire 1/4, pour obtenir le composé (Iib)
 $(R'_3SiO)_2P(O)-(CH_2)_y-S_4-(CH_2)_y-P(O)(OSiR'_3)_2$.

20. Procédé de préparation d'un composé selon la revendication 7 dans lequel R est H, caractérisé en ce qu'il
5 consiste à effectuer une hydrolyse d'un composé $(Ra)_2P(O)-(CH_2)_y-S_4-(CH_2)_y-P(O)(ORa)_2$, dans lequel Ra est un alkyle, ou une hydrolyse ou une alcoololyse d'un composé $(R'_3SiO)_2P(O)-(CH_2)_y-S_4-(CH_2)_y-P(O)(OSiR'_3)_2$.

21. Procédé de préparation d'un composé selon la revendication 10 dans lequel R représente H, caractérisé en ce que :

- au cours d'une première étape, on fait réagir $P(O)Cl_3$ avec $HO(CH_2)_yCl$ en proportions stœchiométriques pour obtenir le composé $Cl(CH_2)_yOP(O)Cl_2$;
- 15 - au cours d'une deuxième étape, on hydrolyse le composé $Cl(CH_2)_3OP(O)Cl_2$ pour obtenir le composé $Cl(CH_2)_yOPO_3H_2$;
- au cours d'une troisième étape, on fait réagir $Cl(CH_2)_yOPO_3H_2$ avec Na_2S_4 sous reflux du méthanol, puis on fait un échange d'ions pour obtenir le composé
20 $(HO)_2P(O)-O-(CH_2)_y-S_2-(CH_2)_y-O-P(O)(OH)_2$.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/02104

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F9/40 C07F9/30 C07F9/32 C07F9/09 C07F9/38
 C08K5/521 C08K5/5313 C08K5/5317

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 149 339 A (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT) 30 March 1973 (1973-03-30) cited in the application the whole document	1, 15
A	US 4 386 185 A (GARY D. MACDONELL) 31 May 1983 (1983-05-31) cited in the application the whole document	1, 15
A	US 3 979 369 A (CHESTER DRAPER TRIVETTE) 7 September 1976 (1976-09-07) table XVIII	1, 15
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 December 2003

Date of mailing of the international search report

16/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beslier, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/02104

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 1 157 994 A (INSTITUT FRANCAIS DU PÉTROLE) 28 November 2001 (2001-11-28) cited in the application the whole document</p> <p>-----</p>	1,15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/ 3/02104

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2149339	A	30-03-1973	DE 2141159 A1	01-03-1973
			DE 2141160 A1	01-03-1973
			DE 2212239 A1	04-10-1973
			AT 315874 B	10-06-1974
			BE 787691 A1	19-02-1973
			BR 7205584 A	04-05-1976
			CS 188151 B2	28-02-1979
			DD 99585 A5	12-08-1973
			ES 403883 A1	01-05-1975
			FR 2149339 A1	30-03-1973
			GB 1394135 A	14-05-1975
			IT 962125 B	20-12-1973
			JP 48029726 A	19-04-1973
			JP 51028623 B	20-08-1976
			NL 7209035 A , B	20-02-1973
			SU 511863 A3	25-04-1976
			US 3842111 A	15-10-1974
			US 3873489 A	25-03-1975
			US 3978103 A	31-08-1976
			US 3997356 A	14-12-1976
			US 4076550 A	28-02-1978
			AT 319970 B	27-01-1975
			AT 320675 B	25-02-1975
			NL 7209034 A , B	20-02-1973
			SU 496737 A3	25-12-1975
			AR 197107 A1	15-03-1974
			CA 1018991 A1	11-10-1977
US 4386185	A	31-05-1983	US 4401535 A	30-08-1983
US 3979369	A	07-09-1976	US 3869435 A	04-03-1975
			CA 987840 A1	20-04-1976
			DE 2256511 A1	30-05-1973
			DE 2265382 A1	26-01-1984
			FR 2186970 A5	11-01-1974
			GB 1388280 A	26-03-1975
			GB 1388279 A	26-03-1975
			IT 971005 B	30-04-1974
			JP 1016106 C	29-09-1980
			JP 48062844 A	01-09-1973
			JP 55004136 B	29-01-1980
EP 1157994	A	28-11-2001	FR 2809400 A1	30-11-2001
			EP 1157994 A1	28-11-2001
			JP 2002030090 A	29-01-2002
			US 2002128150 A1	12-09-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT 03/02104

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C07F9/40 C07F9/30 C07F9/32 C07F9/09 C07F9/38 C08K5/521 C08K5/5313 C08K5/5317		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C07F C08K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) CHEM ABS Data, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 149 339 A (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHNEIDANSTALT) 30 mars 1973 (1973-03-30) cité dans la demande le document en entier ---	1, 15
A	US 4 386 185 A (GARY D. MACDONELL) 31 mai 1983 (1983-05-31) cité dans la demande le document en entier ---	1, 15
A	US 3 979 369 A (CHESTER DRAPER TRIVETTE) 7 septembre 1976 (1976-09-07) tableau XVIII ---	1, 15
--- -/--		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div>		
° Catégories spéciales de documents cités: <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-weight: bold;">4 décembre 2003</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-weight: bold;">16/12/2003</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center; font-weight: bold; font-size: 1.2em;">Beslier, L</div>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/03/02104

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 1 157 994 A (INSTITUT FRANCAIS DU PÉTROLE) 28 novembre 2001 (2001-11-28) cité dans la demande le document en entier -----	1,15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/03/02104

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2149339	A	30-03-1973	DE 2141159 A1	01-03-1973
			DE 2141160 A1	01-03-1973
			DE 2212239 A1	04-10-1973
			AT 315874 B	10-06-1974
			BE 787691 A1	19-02-1973
			BR 7205584 A	04-05-1976
			CS 188151 B2	28-02-1979
			DD 99585 A5	12-08-1973
			ES 403883 A1	01-05-1975
			FR 2149339 A1	30-03-1973
			GB 1394135 A	14-05-1975
			IT 962125 B	20-12-1973
			JP 48029726 A	19-04-1973
			JP 51028623 B	20-08-1976
			NL 7209035 A , B	20-02-1973
			SU 511863 A3	25-04-1976
			US 3842111 A	15-10-1974
			US 3873489 A	25-03-1975
			US 3978103 A	31-08-1976
			US 3997356 A	14-12-1976
			US 4076550 A	28-02-1978
			AT 319970 B	27-01-1975
			AT 320675 B	25-02-1975
			NL 7209034 A , B	20-02-1973
			SU 496737 A3	25-12-1975
			AR 197107 A1	15-03-1974
			CA 1018991 A1	11-10-1977
US 4386185	A	31-05-1983	US 4401535 A	30-08-1983
US 3979369	A	07-09-1976	US 3869435 A	04-03-1975
			CA 987840 A1	20-04-1976
			DE 2256511 A1	30-05-1973
			DE 2265382 A1	26-01-1984
			FR 2186970 A5	11-01-1974
			GB 1388280 A	26-03-1975
			GB 1388279 A	26-03-1975
			IT 971005 B	30-04-1974
			JP 1016106 C	29-09-1980
			JP 48062844 A	01-09-1973
			JP 55004136 B	29-01-1980
EP 1157994	A	28-11-2001	FR 2809400 A1	30-11-2001
			EP 1157994 A1	28-11-2001
			JP 2002030090 A	29-01-2002
			US 2002128150 A1	12-09-2002